

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021426

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/90

H01M 8/06

(21)Application number : 10-188771

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 03.07.1998

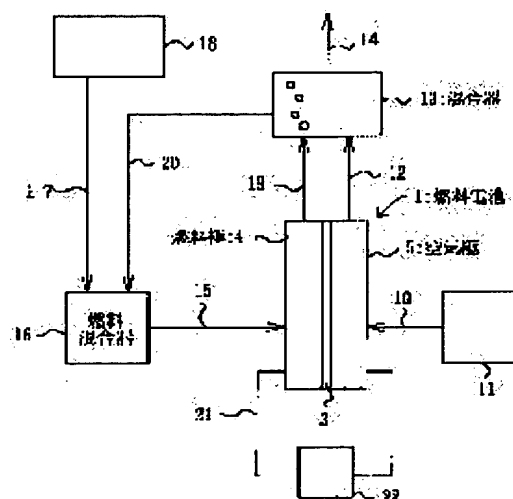
(72)Inventor : HIBINO KOETSU

## (54) FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve power generating efficiency by eliminating the catalyst poisoning material in an electrode.

**SOLUTION:** In this fuel cell, the fuel material and the oxidizing material react electrochemically with each other via the electrolyte 3 arranged between a fuel pole 4 and an air pole 5 so as to obtain the electromotive force, and at least one of the fuel pole 4 and the air pole 5 is provided with the catalyst. In this case, the poisoning material eliminating agent, which reacts with the catalyst poisoning material for eliminating the poisoning material, is mixed in the fuel material or the oxidizing material to be supplied to the fuel pole 4 or the air pole 5 provided with the catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] While making the fuel matter and the quality of an oxide react electrochemically through the electrolyte arranged between a fuel electrode and an air pole and acquiring electromotive force In the fuel cell with which at least one side of a fuel electrode and an air pole is equipped with the catalyst The fuel cell characterized by mixing the poisoning matter remover which reacts with the matter which carries out poisoning of said catalyst to the fuel matter or the quality of an oxide supplied to a fuel electrode or an air pole equipped with said catalyst, and removes this matter.

[Claim 2] Fuel cell equipment according to claim 1 with which said catalyst is further characterized by being the oxidizer with which said poisoning matter remover emits an oxygen atom or oxygen ion including platinum while said fuel matter is a methanol.

[Claim 3] Fuel cell equipment according to claim 1 or 2 characterized by said poisoning matter remover being carbonic acid.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel cell with which at least especially one side of a fuel electrode and an air pole is equipped with the catalyst about the fuel cell which acquires electromotive force by making the fuel matter and the quality of an oxide react.

[0002]

[Description of the Prior Art] As everyone knows, a fuel cell is equipment which the fuel matter and the quality of oxide are made to react electrochemically, and acquires electromotive force, and the fuel cell which used hydrocarbons, such as methyl alcohol (it is hereafter described as a methanol), as the fuel matter as the example is known. The fuel cell which used the methanol as the fuel is constituted so that the hydrogen and oxygen which are obtained from a methanol may be made to react electrochemically through an electrolyte in short. Specifically a methanol steam and a steam are made to react with a reforming vessel, the fuel gas which consists of hydrogen gas and choke damp is produced, this is supplied to the fuel electrode side in a fuel cell, air is supplied to coincidence at an air pole side, and the hydrogen in fuel gas and the oxygen in air are made to react through an electrolyte. This can be called the so-called indirect methanol mold fuel cell. On the other hand, the mixture of a methanol and water can be supplied to a fuel electrode side, a hydrogen ion and a carbon dioxide are produced in this fuel electrode side, the fuel cell of the type to which that hydrogen ion and oxygen by the side of an air pole are made to react is also developed, and this can be called the so-called direct methanol mold fuel cell.

[0003] Also in the former indirect mold methanol mold fuel cell, since it is necessary to produce a hydrogen ion in a fuel electrode side, the fuel electrode is constituted by the diffusion layer which consists for example, of a carbon cross etc., and the reaction layer which supported the catalyst of platinum etc. with porosity material, such as carbon. Moreover, also in the latter direct methanol mold fuel cell, in order to disassemble into a hydrogen ion and a carbon dioxide the methanol which is the fuel matter, the reaction layer and diffusion layer which made porosity material, such as carbon, support the catalyst of platinum etc. constitute the fuel electrode. An example of this kind of direct methanol mold fuel cell is indicated by JP,9-161810,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the penetrable electrolyte of cations, such as cation exchange membrane, is used for the fuel cell which uses as a fuel hydrocarbons, such as a methanol mentioned above, it produces hydrogen from the fuel matter. With an indirect methanol mold fuel cell, it is generated with a reforming vessel and the reaction is produced in a direct methanol mold fuel cell in the reaction layer by the side of a fuel electrode. In that case, although a methanol is fundamentally disassembled into hydrogen and a carbon dioxide, a carbon monoxide arises at several% of a rate unescapable.

[0005] Thus, the carbon monoxide contained in the fuel matter sticks to the platinum which is a catalyst, and causes [ so-called ] poisoning to which the activity is reduced. On the other hand, the platinum (Pt)-ruthenium (Ru) alloy catalyst is known as a catalyst which gives priority to a carbon monoxide over hydrogen, and oxidizes. Drawing 7 is OH which shows typically the dissolution process of poisoning of the platinum at the time of using a Pt-Ru alloy as a catalyst, and is ionized among the water supplied with the methanol as fuel matter. - Since it is drawn out by the ruthenium, it reacts with the carbon monoxide with which this is sticking to platinum and hydrogen and a carbon dioxide are produced, poisoning of platinum is canceled.

[0006] However, though the carbon monoxide which is the causative agent of poisoning of a catalyst is oxidized bywater, it is difficult for water to promote oxidation of the carbon monoxide which is the inactive matter, is hard to disassemble originally, and is carrying out poisoning of the platinum since the concentration of OH<sup>-</sup> is ten - seven mols/l. and is a minute amount very much by pH7. Therefore, in the conventional fuel cell, there is unarranging [ to which oxidation of a carbon monoxide causes constraint and it becomes difficult to raise the

output of a fuel cell ].

[0007] This invention is made against the background of the above-mentioned situation, and aims at offering the fuel cell which can cancel poisoning of the catalyst with which the electrode is equipped and can raise an output.

[0008]

[Means for Solving the Problem and its Function] This invention is characterized by the poisoning matter remover which can react with the matter leading to poisoning of a catalyst, and can remove this matter being mixed by the fuel matter or the quality of an oxide, in order to attain the above-mentioned purpose. While invention of claim 1 makes the fuel matter and the quality of an oxide react electrochemically through the electrolyte arranged between a fuel electrode and an air pole and acquires electromotive force, more specifically In the fuel cell with which at least one side of a fuel electrode and an air pole is equipped with the catalyst It is characterized by mixing the poisoning matter remover which reacts with the matter which carries out poisoning of said catalyst to the fuel matter or the quality of an oxide supplied to a fuel electrode or an air pole equipped with said catalyst, and removes this matter.

[0009] Moreover, in this invention, the oxidizer with which said fuel matter is used as a methanol, and said catalyst emits an oxygen atom or oxygen ion as said poisoning matter remover further including platinum can be used.

[0010] Furthermore by this invention, carbonic acid can be used as said poisoning matter remover.

[0011] Therefore, since according to this invention the electrode side with which the poisoning matter remover was equipped with the catalyst with the fuel matter or the quality of an oxide is supplied, the matter to which poisoning of that catalyst is carried out reacts with a poisoning matter remover, and is removed by that electrode side, consequently the activity of a catalyst is maintained, the output as a fuel cell improves. Since a poisoning matter remover can be obtained with the carbon dioxide and water which were produced by the reaction of the fuel matter and the quality of an oxide when using a methanol especially as fuel matter and using carbonic acid as a poisoning matter remover, a deployment of a resultant can be aimed at.

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention is more concretely explained with reference to a drawing below. Drawing 1 is drawing showing an example of this invention typically, and the fuel cell 1 shown here is constituted so that a methanol may be used as the fuel matter and it may generate electricity as quality of an oxide using air. The fuel cell 1 carries out the laminating of many cells 2 shown in drawing 2 . Explanation of this cell 2 forms the fuel electrode 4 and the air pole 5 in the both sides which sandwiched the electrolyte 3 which consists of cation exchange membrane. Each of these electrodes 4 and 5 are the same configurations as the electrode in the conventional methanol mold fuel cell, and consist of a catalyst bed and a diffusion layer, respectively.

[0013] That is, an electrolyte 3 is faced, and a catalyst bed is formed, and the diffusion layer is formed in the front face of the catalyst bed. This diffusion layer is porous structure which consists for example, of a carbon cross etc., and the catalyst bed is considered as the configuration which made porosity material, such as carbon, support the catalyst matter. In addition, platinum, platinum, a ruthenium alloy, etc. are used as a catalyst of a fuel electrode. Moreover, as a catalyst in an air pole 5, platinum and an alloy with chromium, titanium, a tungsten, etc. are used.

[0014] Furthermore, the separators 6 and 7 which become the outside surface of each electrode 4 and 5 from carbon etc. are formed. The fuel passage 8 which consists of two or more slots is formed in the separator 6 by the side of a fuel electrode 4 towards the vertical direction of drawing 2 . Moreover, the airstream way 9 which consists of two or more slots is formed in the separator 7 by the side of an air pole 5 towards the direction perpendicular to the space of drawing 2 .

[0015] Each fuel passage 8 is opened for free passage by the supply manifold and discharge manifold (not shown, respectively) for fuels which are formed in the side-face side of a fuel cell 1, and each airstream way 9 is opened for free passage by the supply manifold and discharge manifold (not shown, respectively) which are formed in the vertical both sides of a fuel cell 1. Moreover, the source 11 of air supply is connected to the supply manifold for air through the air supply tubing 10. This source 11 of air supply consists of the compressors and humidifiers (not shown, respectively) which pressurize air. Moreover, the exhaust pipe 12 is connected to the discharge manifold for air, and this exhaust pipe 12 is connected to the mixer 13. And the control valve which is not illustrated is infixed in these air supply tubing 10 and an exhaust pipe 12, respectively. Furthermore, the exhaust pipe 14 is connected to the mixer 13. This exhaust pipe 14 is wide opened by the open air for example, through the vapor-liquid-separation machine (not shown).

[0016] On the other hand, the fuel mixer 16 is connected to the supply manifold for fuels through the composite fuel supply pipe 15, and this fuel mixer 16 is further connected to the fuel tank 18 through the fuel feeding pipe 17. The methanol or the methanol water solution is stored as fuel matter by this fuel tank 18. Moreover, an

exhaust pipe 19 is connected to the discharge manifold by the side of a fuel electrode 4, and this exhaust pipe 19 is opened for free passage by the aforementioned mixer 13. Therefore, the resultant by the side of an air pole 5, the resultant by the side of surplus air and a fuel electrode 4, and a surplus fuel are led to a mixer 13. And this mixer 13 and the fuel mixer 16 are opened for free passage by the mixture supply pipe 20. In addition, control valves, such as a closing motion valve or a flow control valve, are suitably infixed in each duct. Moreover, the external loads 22, such as a motor and a dc-battery, are connected to the fuel cell 1 through lead wire 21. [0017] Actuation of the fuel cell of a configuration of having mentioned above next is explained. The methanol is used as fuel matter of the above-mentioned fuel cell 1, and the methanol adjusts the opening of the control valve which is not illustrated from a fuel tank 18 to the fuel mixer 16, and is supplied optimum dose every. A methanol, water, and carbonic acid are mixed in this fuel mixer 16. These water and carbonic acid are stored by the mixer 13, and are supplied to the optimum dose [ every ] fuel mixer 16 through the control valve infixed in the mixture supply pipe 20 and this.

[0018] Here, the water which a methanol is made to mix is a part of OH(s) ionized while reacting with a methanol and producing hydrogen and a carbon dioxide according to the catalyst of the reaction layer in a fuel electrode 4. – It is mixed in order to oxidize the carbon monoxide which is carrying out poisoning of the platinum to a carbon dioxide. Moreover, carbonic acid is obtained by carrying out bubbling of the carbon dioxide produced by generation of electrical energy with a fuel cell 1 to water, and it is mixed in order to oxidize the carbon monoxide which is carrying out poisoning of the platinum to a carbon dioxide, so that it may mention later. Therefore, the carbonic acid mixed by the methanol serves as a poisoning remover in this invention.

[0019] in addition, mixing with the methanol and water which are carried out with the conventional direct methanol mold fuel cell in the mixed rate of a methanol and water although especially the mixed rate with a methanol, water, and carbonic acid is not prescribed by this invention — what is necessary is to set up comparatively similarly, to blow a lot of carbon dioxides as much as possible to that water, and just to produce carbonic acid

[0020] Thus, it is prepared and mixed liquor with a methanol, water, and carbonic acid is supplied to the fuel electrode 4 side in a fuel cell 1. on the other hand, air adjusts a flow rate to an air pole 5 side by the control valve which is not illustrated from the source 11 of air supply — having — optimum dose — it is supplied. This air is for oxidizing the hydrogen which disassembled the methanol and was produced, and is equivalent to the quality of an oxide of this invention. Moreover, in supplying air, you may humidify with a steam.

[0021] The reaction of  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  produces the mixed liquor with the methanol, water, and carbonic acid which were supplied to the fuel electrode 4 side under the platinum catalyst of the reaction layer which constitutes the fuel electrode 4, and a hydrogen ion (proton) and a carbon dioxide are generated. The hydrogen ion penetrates an electrolyte 3, reacts with the oxygen by the side of an air pole 5, and produces water. Moreover, an electron passes along the external load 22 through lead wire 21, results in an air pole 5, and produces power in the external load 22 in the process, or is stored as electrical energy, and oxidation of hydrogen is presented with it in an air pole 5.

[0022] Moreover, some methanols cause the following reactions and it makes a carbon monoxide and a hydrogen ion generate under the platinum catalyst in a fuel electrode 4, without oxidizing bywater.

$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  – Although the carbon monoxide produced in this way is adsorbed by platinum and poisoning of the platinum catalyst is carried out, since the methanol is made to mix carbonic acid, carbonic acid and a carbon monoxide react and poisoning of platinum is canceled.

[0023] That is, drawing 3 is a mimetic diagram for explaining the process, platinum is adsorbed in a carbon monoxide and carbonate ion is sticking to it at the ruthenium which is fabricating the reaction layer with platinum to this. That is, by the ruthenium, it becomes  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  by which the ruthenium is adsorbed turns into a carbon monoxide by which platinum is adsorbed, and  $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ , and the reaction of  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$  produces carbonic acid after all.

[0024] Therefore, the carbon monoxide which is carrying out poisoning of the platinum oxidizes, and is removed by carbonic acid, consequently a platinum catalyst is activated. In that case, since the concentration of carbonic acid is ten – four mols/l. at the maximum, about 1000 times and its concentration are higher than underwater carbonate ion and carbonic acid is moreover easy to disassemble, oxidation of the carbon monoxide which is carrying out poisoning of the platinum is promoted. In other words, when carbonic acid is mixed by the methanol, the carbon monoxide produced in disassembly of a methanol can be removed effectively, and the catalyst function of platinum can be maintained in the good condition. Since the electrochemical reaction of the fuel matter and the quality of an oxide arises efficiently in connection with it, the generating efficiency of a fuel cell can be raised. In addition, OH ionized since water is mixed as mentioned above in the methanol – It functions as having explained with reference to drawing 7, a carbon monoxide is oxidized, and the operation which cancels poisoning of platinum is considered to be generated with whether it is small in parallel to the dissolution of

poisoning by carbonic acid.

[0025] On the other hand, although a carbon dioxide arises from a fuel electrode 4 side and water arises from an air pole 5 side by oxidation reaction of the methanol mentioned above, these are supplied to a mixer 13 through exhaust pipes 12 and 19, respectively. Water is beforehand stored by this mixer 13 and bubbling of the choke damp is performed to it by supplying a carbon dioxide and water here through exhaust pipes 12 and 19. Consequently, a carbon dioxide reacts with water and carbonic acid arises. The concentration is ten – four mols/l. at the maximum. That is, carbonic acid is obtained using the carbon dioxide which is the resultant produced by generation of electrical energy, and this is sent to the fuel mixer 16 through the mixture supply pipe 20, and is mixed with a methanol. Therefore, the deployment of the excretions accompanying a generation of electrical energy is achieved.

[0026] Bubbling which will send the choke damp into pure water if the example of an experiment performed in order to check this effect of the invention here is shown was performed, and aerated water was obtained, this was mixed with the methanol and it considered as fuel liquid, and it generated electricity by having supplied the fuel cell of a configuration of that that fuel liquid is shown in drawing 1 and drawing 2, and that current density and electrical potential difference were measured. Moreover, for the comparison, the water and the methanol which do not contain carbonic acid were mixed, and it considered as fuel liquid, and generated electricity similarly using this, and current density and an electrical potential difference were measured. The measurement result is shown in drawing 4.

[0027] In the fuel cell concerning this invention, by including carbonic acid in the fuel matter, there were few current density falls and it was admitted that output characteristics were improving as compared with the former so that it might be known from this measurement result. Oxidation of the carbon monoxide by carbonic acid is promoted, and this is considered to be because for the activity of a platinum catalyst to be maintained good.

[0028] By the way, although the example mentioned above is an example which applied this invention to the direct methanol mold fuel cell, it can apply this invention also to the so-called indirect methanol mold fuel cell which uses the reformed gas which reformed and obtained the methanol with the reforming vessel. Hereafter, the example is explained. In drawing 5, the reforming machine 23 which a methanol is reformed [ machine ] and produces hydrogen gas is formed. This reforming machine 23 is the almost same configuration as what is known conventionally, it makes the methanol supplied from a fuel tank 24, and the steam supplied from a water tank 25 react, and it is constituted so that hydrogen gas may be produced. The copper system catalyst is used as a catalyst which promotes the reaction.

[0029] A methanol is supplied to the reforming section in a steamy form with water, and the reforming section is heated by the temperature whose activity of a catalyst is high 200–300 degrees C, and a reforming reaction advances in the temperature requirement. Since it is  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2 - 49.5 \text{ kJ/mol}$  and is endothermic reaction, this reaction is heated considering the generated output of a fuel cell 1 as a heat source.

[0030] Thus, about 1% of carbon monoxide gas is contained in the generation gas obtained in addition to hydrogen and a carbon dioxide. The premixing tank 26 for mixing with carbonic acid the reformed gas which makes this hydrogen a subject is formed. That is, this premixing tank 26 is opened for free passage by the mixer 13 through the mixture supply pipe 20, while the reforming machine 23 is open for free passage through a fuel feeding pipe 27. Since other configurations are the same as the configuration shown in drawing 1, they give the same sign as drawing 1 to drawing 5, and omit the explanation.

[0031] In the fuel cell 1 of a configuration of being shown in drawing 5, the methanol and water which were supplied to the reforming machine 23 are sent to the reforming section in a steamy form, a reforming reaction arises here, and it is generated with hydrogen gas, the choke damp, and the carbon monoxide gas of a minute amount. This reformed gas is sent to the premixing tank 26. In addition, purification processing which removes carbon monoxide gas if needed in the process may be performed. Even in such a case, the carbon monoxide gas of a minute amount is supplied to the premixing tank 26.

[0032] Carbonic acid is further supplied to the premixing tank 26 from the mixer 13. In addition, in the example shown in drawing 5, carbonic acid is steam-ized by the proper heating means. Therefore, the reformed gas and carbonic acid which consist of hydrogen gas, choke damp, and carbon monoxide gas of a minute amount in the premixing tank 26 are mixed in the state of a gaseous phase. And this mixture of gas is supplied to the fuel electrode 4 side of a fuel cell 1. On the other hand, the air which is the quality of an oxide is supplied to the air pole 5 side.

[0033] Among the mixture of gas supplied to the fuel electrode 4, hydrogen gas emits an electron, serves as a proton, penetrates an electrolyte 3, reacts with oxygen by the air pole 5 side, and generates water. That is, electrochemical oxidation reaction with hydrogen and oxygen arises, and electromotive force is acquired. Moreover, although the platinum in the reaction layer which constitutes the fuel electrode 4 is adsorbed and the carbon monoxide contained in the mixture of gas reduces the catalytic activity, it oxidizes according to an

operation of the carbonic acid contained in the mixture of gas, and poisoning of platinum is canceled. The oxidation is as the example mentioned above having explained, the ruthenium which is a kind of the catalyst from which carbonate ion constitutes the reaction layer is adsorbed, the carbonate ion and carbon monoxide react, and a carbon monoxide oxidizes. In this way, since poisoning of platinum is canceled with the carbonic acid supplied with the fuel matter and oxidation of the carbon monoxide by carbonic acid moreover arises quickly and so much, the activity of platinum is maintained good and the output of a fuel cell 1 improves.

[0034] When the example of an experiment performed in order to check the effectiveness of the fuel cell 1 shown in this drawing 5 was shown, it generated electricity by having supplied the fuel with which the reformed gas which contained in the fuel cell of a configuration of being shown in drawing 5 the carbon monoxide gas obtained with the reforming vessel 23 0.8% was made to mix carbonic acid, and that electrical potential difference and current density were measured. Moreover, for the comparison, it generated electricity by having supplied the reformed gas which contained carbon monoxide gas in reformed gas 0.8%, without mixing carbonic acid to the fuel cell 1 as it was, and an electrical potential difference and current density were measured. The measurement result is shown in drawing 6.

[0035] In the fuel cell concerning this invention, by including carbonic acid in the fuel matter, there were few current density falls and it was admitted that output characteristics were improving as compared with the former so that it might be known from this measurement result. Oxidation of the carbon monoxide by carbonic acid is promoted, and this is considered to be because for the activity of a platinum catalyst to be maintained good.

[0036] In addition, although each above-mentioned example explained the example which used carbonic acid as a poisoning matter remover, if carbonic acid is used, since the carbon dioxide used as the raw material will be generated with a generation of electrical energy with a fuel cell, a deployment of a raw material can be aimed at, generating cost can be made cheap in connection with it, and it can avoid that new excretions arise with removal of the poisoning matter further. However, it is also possible for the poisoning matter remover in this invention not to be limited to carbonic acid, and to use the matter which emits an oxygen atom or oxygen ion, such as a hydrogen peroxide, and ozone, formic acid, as a poisoning matter remover. Moreover, although each above-mentioned example showed the Pt-Ru alloy as a catalyst by the side of a fuel electrode, the catalysts in the target fuel cell may be platinum system alloys and the other proper catalysts, such as a Pt-Ti alloy, a Pt-Re alloy, a Pt-Mo alloy, and a Pt-Sn alloy, in this invention. Furthermore, this invention can apply other hydrocarbons, inflammable gas, etc. to the fuel cell used as the fuel in addition to the fuel cell which used the methanol as the fuel matter. And although each above-mentioned example showed the example which used air as quality of an oxide, it may change to air and the matter (a gas or liquid) of other oxidizing qualities may be used.

[0037] By the way, each example explained with reference to the above-mentioned drawing If invention other than invention indicated to the claim is included and this is illustrated, other one of the invention shown in drawing It is the fuel cell which acquires electromotive force by making the fuel matter and the quality of an oxide react electrochemically through the electrolyte which makes the ion which the fuel matter was made to react using a catalyst and was produced penetrate. It is the fuel cell characterized by having the poisoning matter remover mixing means in which the poisoning matter remover which it reacts [ remover ] with the matter which makes said catalyst inactivate, and activates this catalyst in said fuel matter is made to mix. The configuration which added the mixer 13 to the fuel mixer 16 mentioned above, the premixing tank 26, or these is equivalent to this poisoning matter remover mixing means.

[0038] Furthermore, other invention is fuel cells characterized by having poisoning matter remover extraction / supply means extracted and supplied at least from one side with the matter generated after the matter which said poisoning matter remover mixing means generates after said fuel matter reacts electrochemically, and said quality of an oxide react electrochemically. The aforementioned mixer 13 is equivalent to this poisoning matter remover extraction / supply means.

[0039]

[Effect of the Invention] Since the matter to which the electrode side with which the poisoning matter remover was equipped with the catalyst with the fuel matter or the quality of an oxide according to this invention is supplied as explained above, and poisoning of that catalyst is carried out reacts with a poisoning matter remover and is removed by that electrode side, the activity of a catalyst can be maintained in the good condition and the output of a fuel cell can be raised. Since a poisoning matter remover can be obtained with the carbon dioxide and water which were produced by the reaction of the fuel matter and the quality of an oxide when using a methanol especially as fuel matter and using carbonic acid as a poisoning matter remover, a deployment of a resultant can be aimed at.

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing an example of the fuel cell of this invention theoretically.

[Drawing 2] It is the typical sectional view showing some cells.

[Drawing 3] It is an explanatory view for explaining the process in which a carbon monoxide is oxidized with carbonic acid.

[Drawing 4] It is drawing showing the measurement result of the current potential property of the example of this invention, and the example of a comparison.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing other examples of this invention theoretically.

[Drawing 6] It is drawing showing the measurement result of the current potential property of the example and the example of a comparison which are shown in drawing 5 .

[Drawing 7] It is an explanatory view for explaining the oxidation process of the carbon monoxide by OH in a Pt-Ru alloy catalyst.

## [Description of Notations]

1 -- Fuel cell 2 -- Cell 3 -- Electrolyte 4 -- Fuel electrode 5 [ 16 -- Fuel mixer 18 -- Fuel tank 26 -- Premixing tank. ] -- An air pole, 13 -- Mixer

[Translation done.]

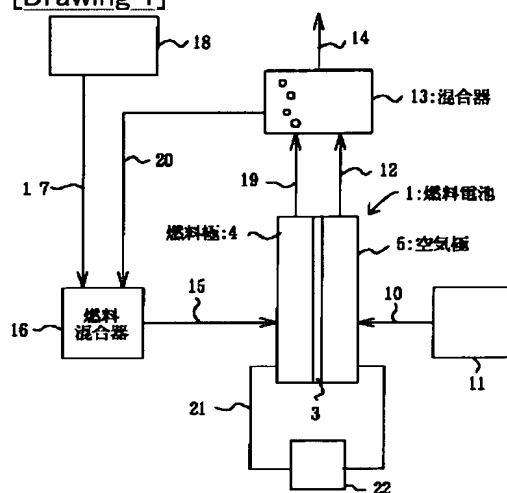
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

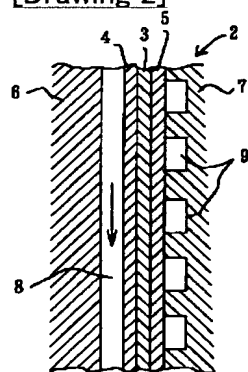
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

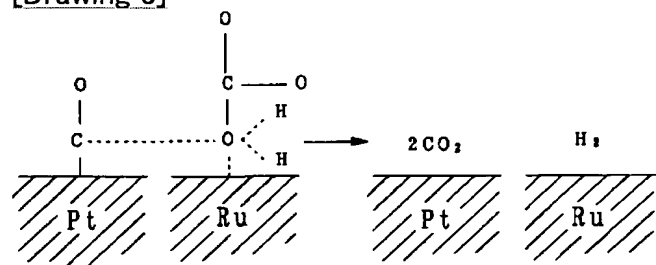
[Drawing 1]



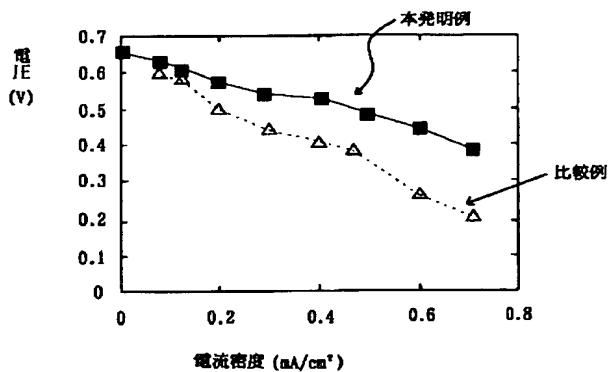
[Drawing 2]



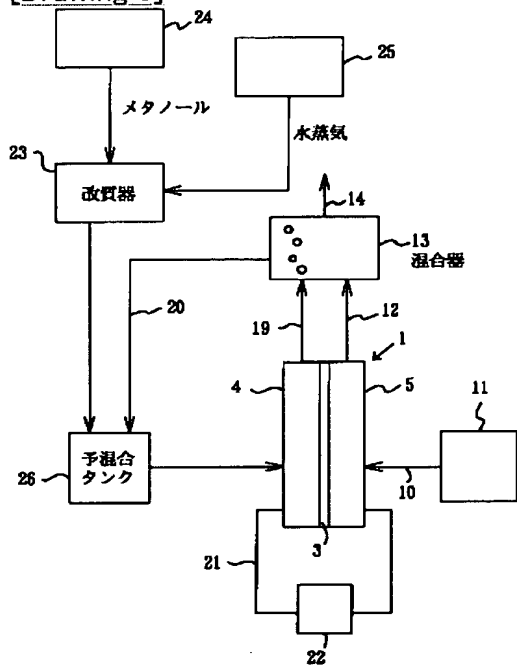
[Drawing 3]



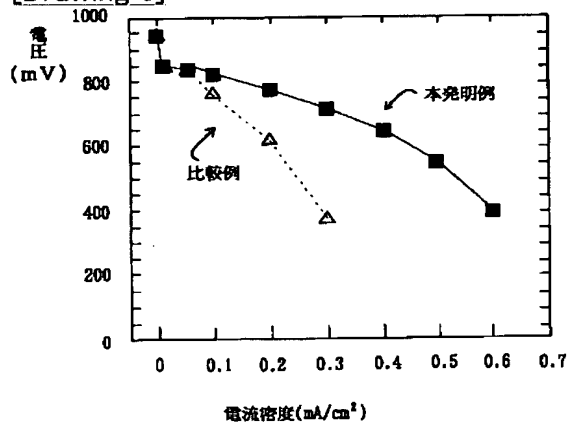
[Drawing 4]



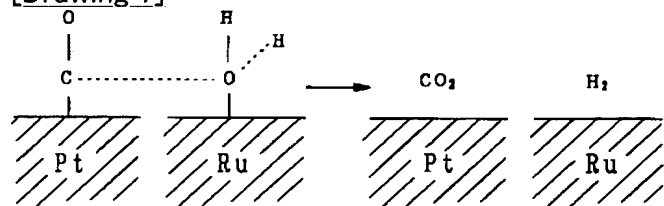
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-21426

(P2000-21426A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	4/90		4/90
	8/06		8/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-188771

(22) 出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 日比野 光悦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100083998

弁理士 渡辺 丈夫

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 EE03

5H026 AA06 EE02

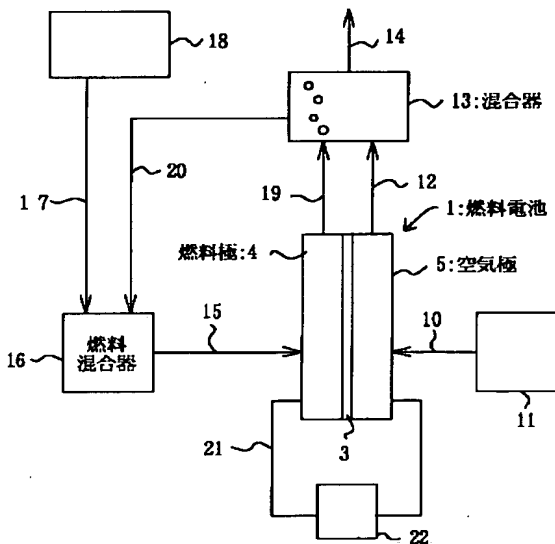
5H027 AA06 BA01 BA16

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電極における触媒を被毒する物質を除去して発電効率を向上させる。

【解決手段】 燃料極4と空気極5との間に配置した電解質3を介して燃料物質と酸化物質とを電気化学的に反応させて起電力を得るとともに、燃料極4と空気極5との少なくとも一方が触媒を備えている燃料電池において、前記触媒を備えている燃料極4もしくは空気極5に供給される燃料物質もしくは酸化物質に、前記触媒を被毒させる物質と反応して該物質を除去する被毒物質除去剤が混合されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極と空気極との間に配置した電解質を介して燃料物質と酸化物質とを電気化学的に反応させて起電力を得るとともに、燃料極と空気極との少なくとも一方が触媒を備えている燃料電池において、前記触媒を備えている燃料極もしくは空気極に供給される燃料物質もしくは酸化物質に、前記触媒を被毒させる物質と反応して該物質を除去する被毒物質除去剤が混合されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記燃料物質がメタノールであるとともに、前記触媒が白金を含み、さらに前記被毒物質除去剤が酸素原子もしくは酸素イオンを放出する酸化剤であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池装置。

【請求項3】 前記被毒物質除去剤が炭酸であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、燃料物質と酸化物質とを反応させることにより起電力を得る燃料電池に関し、特に燃料極と空気極との少なくとも一方が触媒を備えている燃料電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】周知のように燃料電池は、燃料物質と酸化物質とを電気化学的に反応させて起電力を得る装置であり、その一例としてメチルアルコール（以下、メタノールと記す）などの炭化水素を燃料物質とした燃料電池が知られている。メタノールを燃料とした燃料電池は、要は、メタノールから得られる水素と酸素とを電解質を介して電気化学的に反応させるように構成されている。具体的には、メタノール蒸気と水蒸気とを改質器によって反応させて、水素ガスと二酸化炭素ガスとからなる燃料ガスを生じさせ、これを燃料電池における燃料極側に供給し、同時に空気極側に空気を供給し、燃料ガス中の水素と空気中の酸素とを、電解質を介して反応させる。これは、いわゆる間接メタノール型燃料電池と称することのできるものである。これに対して、メタノールと水との混合物を燃料極側に供給し、この燃料極側において水素イオンと二酸化炭素とを生じさせ、その水素イオンと空気極側の酸素とを反応させるタイプの燃料電池も開発されており、これは、いわゆる直接メタノール型燃料電池と称することのできるものである。

【0003】前者の間接型メタノール型燃料電池においても、燃料極側において水素イオンを生じさせる必要があるから、その燃料極が、例えばカーボクロスなどからなる拡散層と白金などの触媒をカーボンなどの多孔質材で担持した反応層とによって構成されている。また、後者の直接メタノール型燃料電池においても、燃料物質であるメタノールを水素イオンと二酸化炭素とに分解するために、白金などの触媒をカーボンなどの多孔質材に担持させた反応層と拡散層とによって燃料極を構成して

いる。この種の直接メタノール型燃料電池の一例が、特開平9-161810号公報に記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したメタノールなどの炭化水素を燃料とする燃料電池は、カチオン交換膜などの正イオンの透過性のある電解質を使用するので、燃料物質から水素を生じさせる。その反応は、間接メタノール型燃料電池では、改質器で生じ、また直接メタノール型燃料電池では、燃料電極側の反応層で生じる。その場合、メタノールは基本的には、水素と二酸化炭素とに分解されるが、不可避免的に一酸化炭素が数%の割合で生じる。

【0005】このようにして燃料物質中に含まれる一酸化炭素は、触媒である白金に吸着し、その活性を低下させるいわゆる被毒の原因となる。一方、一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒として白金（Pt）-ルテニウム（Ru）合金触媒が知られている。図7はPt-Ru合金を触媒として使用した場合の白金の被毒の解消過程を模式的に示しており、燃料物質としてメタノールと共に供給された水のうち、電離しているOH<sup>-</sup>がルテニウムに引き抜かれ、これが白金に吸着している一酸化炭素と反応して水素と二酸化炭素とを生じさせるので、白金の被毒が解消される。

【0006】しかしながら、触媒の被毒の原因物質である一酸化炭素を水によって酸化させるとしても、水は元来、不活性な物質であって分解されにくいという点に、OH<sup>-</sup>の濃度がpH7で10<sup>-7</sup>モル/リットルであってきわめて微量であるため、白金を被毒している一酸化炭素の酸化を促進することが難しい。そのため、従来の燃料電池では、一酸化炭素の酸化が制約要因となって、燃料電池の出力を向上させることが困難になる不都合がある。

【0007】この発明は、上記の事情を背景としてなされたものであり、電極に備えられている触媒の被毒を解消して出力を向上させることのできる燃料電池を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用】この発明は、上記の目的を達成するために、触媒の被毒の原因となる物質と反応して該物質を除去することのできる被毒物質除去剤が燃料物質もしくは酸化物質に混合されていることを特徴とするものである。より具体的には、請求項1の発明は、燃料極と空気極との間に配置した電解質を介して燃料物質と酸化物質とを電気化学的に反応させて起電力を得るとともに、燃料極と空気極との少なくとも一方が触媒を備えている燃料電池において、前記触媒を備えている燃料極もしくは空気極に供給される燃料物質もしくは酸化物質に、前記触媒を被毒させる物質と反応して該物質を除去する被毒物質除去剤が混合されていることを特徴とするものである。

【0009】またこの発明では、前記燃料物質をメタノ

ールとし、また前記触媒が白金を含み、さらに前記被毒物質除去剤として酸素原子もしくは酸素イオンを放出する酸化剤を使用することができる。

【0010】さらにこの発明では、前記被毒物質除去剤として炭酸を使用することができる。

【0011】したがってこの発明によれば、被毒物質除去剤が燃料物質もしくは酸化物質と共に、触媒を備えた電極側に供給され、その触媒を被毒させる物質がその電極側で被毒物質除去剤と反応して除去され、その結果、触媒の活性が維持されるので、燃料電池としての出力が向上する。特に燃料物質としてメタノールを使用し、被毒物質除去剤として炭酸を使用する場合には、燃料物質と酸化物質との反応によって生じた二酸化炭素と水とによって被毒物質除去剤を得ることができるので、反応生成物の有効利用を図ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】つきにこの発明を図面を参照してより具体的に説明する。図1はこの発明の一例を模式的に示す図であり、ここに示す燃料電池1は、メタノールを燃料物質とし、かつ酸化物質として空気を使用して発電を行うよう構成されている。その燃料電池1は、図2に示す単電池2を多数積層したものである。この単電池2について説明すると、カチオン交換膜からなる電解質3を挟んだ両側に、燃料極4と空気極5とが形成されている。これらの各電極4、5は、従来のメタノール型燃料電池における電極と同様な構成であり、それぞれ触媒層および拡散層から構成されている。

【0013】すなわち電解質3に面して触媒層が形成され、かつその触媒層の表面に拡散層が形成されている。この拡散層は、例えばカーボクロスなどからなる多孔構造であり、また触媒層は、カーボンなどの多孔質材に触媒物質を担持させた構成とされている。なお、燃料極の触媒としては、白金や白金・ルテニウム合金などが使用されている。また空気極5における触媒としては白金とクロム、チタン、タングステンなどとの合金が使用されている。

【0014】さらにそれぞれの電極4、5の外表面に、カーボンなどからなるセパレータ6、7が設けられている。燃料極4側のセパレータ6には、複数本の溝からなる燃料流路8が、図2の上下方向に向けて形成されている。また空気極5側のセパレータ7には、複数本の溝からなる空気流路9が、図2の紙面に垂直な方向に向けて形成されている。

【0015】各燃料流路8は、燃料電池1の側面側に形成されている燃料用の供給マニホールドと排出マニホールド（それぞれ図示せず）とに連通されており、また各空気流路9は、燃料電池1の上下両側に形成されている供給マニホールドと排出マニホールド（それぞれ図示せず）とに連通されている。また空気用の供給マニホールドには、空気供給管10を介して空気供給源11が接続

されている。この空気供給源11は、例えば空気を加圧するコンプレッサーと加湿器（それぞれ図示せず）とから構成されている。また空気用の排出マニホールドには、排出管12が接続されており、この排出管12は、混合器13に接続されている。そしてこれら空気供給管10と排出管12とには、図示しない制御弁がそれぞれ介装されている。さらに、混合器13には排気管14が接続されている。この排気管14は、例えば気液分離器（図示せず）を介して外気に開放されている。

【0016】一方、燃料用の供給マニホールドには、混合燃料供給管15を介して燃料混合器16が接続され、さらに、この燃料混合器16は、燃料供給管17を介して燃料タンク18に接続されている。この燃料タンク18には、燃料物質としてメタノールもしくはメタノール水溶液が貯留されている。また燃料極4側の排出マニホールドには排出管19が接続され、この排出管19が前記の混合器13に連通されている。したがって空気極5側の反応生成物および余剰空気と燃料極4側の反応生成物および余剰燃料とが混合器13に導かれるようになっている。そしてこの混合器13と燃料混合器16とが、混合物供給管20によって連通されている。なお、各管路には開閉弁あるいは流量調整弁などの制御弁が適宜介装されている。また、燃料電池1には導線21を介してモータやバッテリーなどの外部負荷22が接続されている。

【0017】つきに上述した構成の燃料電池の動作について説明する。上記の燃料電池1の燃料物質としてメタノールが使用されており、そのメタノールは燃料タンク18から燃料混合器16に図示しない制御弁の開度を調整して適量ずつ供給される。この燃料混合器16においてメタノールと水および炭酸とが混合される。これらの水および炭酸は、混合器13に貯留されており、混合物供給管20およびこれに介装した制御弁を介して適量ずつ燃料混合器16に供給されている。

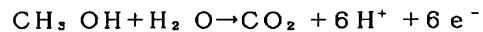
【0018】ここで、メタノールに混合させる水は、燃料極4における反応層の触媒によってメタノールと反応して水素および二酸化炭素を生じさせるとともに、電離している一部のOH<sup>-</sup>によって白金を被毒している一酸化炭素を二酸化炭素に酸化させるために混合される。また炭酸は、後述するように、燃料電池1での発電によって生じる二酸化炭素を水に対してバブリングすることにより得られるものであり、白金を被毒している一酸化炭素を二酸化炭素に酸化させるために混合される。したがってメタノールに混合される炭酸が、この発明における被毒除去剤となっている。

【0019】なお、メタノールと水および炭酸との混合割合は、この発明では特に規定されないが、メタノールと水との混合割合を、従来の直接メタノール型燃料電池で実施されているメタノールと水との混合割合と同様に設定し、その水に対して可及的に多量の二酸化炭素を

吹き込んで炭酸を生じさせていけばよい。

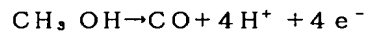
【0020】このようにして調製されてメタノールと水および炭酸との混合液が燃料電池1における燃料極4側に供給される。これに対して空気極5側には空気供給源11から空気が、図示しない制御弁によって流量を調整されて適量、供給される。この空気は、メタノールを分解して生じさせた水素を酸化するためのものであって、この発明の酸化物質に相当する。また空気を供給するにあたって水蒸気によって加湿してもよい。

【0021】燃料極4側に供給されたメタノールと水および炭酸との混合液は、燃料極4を構成している反応層の白金触媒の下に



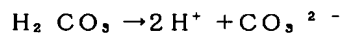
の反応が生じて水素イオン（プロトン）と二酸化炭素とが生成される。その水素イオンは、電解質3を透過して空気極5側の酸素と反応し、水を生じる。また電子は、導線21を介して外部負荷22を通り、空気極5に到り、その過程で外部負荷22において動力を生じさせ、もしくは電気エネルギーとして蓄えられ、また空気極5において水素の酸化に供される。

【0022】また、メタノールの一部は、水によって酸化されずに、燃料極4における白金触媒の下に以下の反応を起こして一酸化炭素と水素イオンとを生成させる。

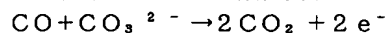


こうして生じた一酸化炭素は白金に吸着されて白金触媒を被毒させるが、メタノールに炭酸を混合させているので、炭酸と一酸化炭素とが反応して白金の被毒が解消される。

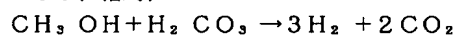
【0023】すなわち図3はそのプロセスを説明するための模式図であり、白金に一酸化炭素が吸着され、これに対して白金と共に反応層を形成しているルテニウムには炭酸イオンが吸着している。すなわち炭酸は、ルテニウムによって



となり、ルテニウムに吸着されている $\text{CO}_3^{2-}$ が、白金に吸着されている一酸化炭素と



となり、結局、



の反応が生じる。

【0024】したがって白金を被毒している一酸化炭素が炭酸によって酸化されて除去され、その結果、白金触媒が活性化される。その場合、炭酸の濃度は最大で $10^{-4}$ モル/リットルであって水中の炭酸イオンよりも1000倍程度、濃度が高く、しかも炭酸は分解されやすいので、白金を被毒している一酸化炭素の酸化が促進される。言い換えれば、炭酸がメタノールに混合されていることにより、メタノールの分解で生じる一酸化炭素を効果的に除去し、白金の触媒機能を良好な状態に維持することができる。それに伴い、燃料物質と酸化物質との電

気化学的な反応が効率よく生じるので、燃料電池の発電効率を向上させることができる。なお、メタノールには前述したように水が混合されているので、電離している $\text{OH}^-$ が図7を参照して説明したように機能して一酸化炭素を酸化し、白金の被毒を解消する作用が、炭酸による被毒の解消と並行して僅かなりとも生じていると考えられる。

【0025】一方、上述したメタノールの酸化反応により、燃料極4側から二酸化炭素が生じ、また空気極5側から水が生じるが、これらは、それぞれ排出管12、19を介して混合器13に供給される。この混合器13には、予め水が貯留されており、ここに排出管12、19を介して二酸化炭素と水とを供給することにより、二酸化炭素ガスのバブリングがおこなわれる。その結果、二酸化炭素が水と反応して炭酸が生じる。その濃度は最大で $10^{-4}$ モル/リットルである。すなわち発電によって生じた反応生成物である二酸化炭素を利用して炭酸が得られ、これが混合物供給管20を介して燃料混合器16に送られ、メタノールと混合される。したがって発電に伴う排出物の有効利用が図られている。

【0026】ここでこの発明の効果を確認するためにおこなった実験例を示すと、二酸化炭素ガスを純水に送り込むバブリングをおこなって炭酸水を得、これをメタノールと混合して燃料液とし、その燃料液を図1および図2に示す構成の燃料電池に供給して発電をおこない、その電流密度と電圧とを測定した。また、比較のために、炭酸を含まない水とメタノールとを混合して燃料液とし、これを用いて、同様に発電をおこない、電流密度と電圧とを測定した。測定結果を図4に示してある。

【0027】この測定結果から知られるように、この発明に係る燃料電池では、燃料物質に炭酸を含んでいることにより、電流密度低下が少なく、出力特性が従来に比較して向上していることが認められた。これは、炭酸による一酸化炭素の酸化が促進され、白金触媒の活性が良好に維持されていることによるものと考えられる。

【0028】ところで上述した具体例は、直接メタノール型燃料電池にこの発明を適用した例であるが、この発明は、メタノールを改質器で改質して得た改質ガスを使用するいわゆる間接メタノール型燃料電池にも適用することができる。以下、その例を説明する。図5において、メタノールを改質して水素ガスを生じさせる改質器23が設けられている。この改質器23は、従来知られているものとほぼ同様な構成であり、燃料タンク24から供給されるメタノールと水タンク25から供給される水蒸気とを反応させて水素ガスを生じさせるように構成されている。その反応を促進する触媒として銅系触媒が使用されている。

【0029】メタノールは、水と共に蒸気の形で改質部に供給され、また改質部は触媒の活性が高い200～300℃の温度に加熱されていて、その温度範囲で改質反



応が進行するようになっている。この反応は、 $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2 - 49.5 \text{ kJ/mol}$ であり、吸熱反応であるために、燃料電池1の発電電力を熱源として加熱されるようになっている。

【0030】このようにして得られる生成ガスには、水素および二酸化炭素以外に、1%程度の一酸化炭素ガスが含まれる。この水素を主体とする改質ガスを炭酸と混合するための予混合タンク26が設けられている。すなわちこの予混合タンク26は、燃料供給管27を介して改質器23に連通される一方、混合物供給管20を介して混合器13に連通されている。他の構成は図1に示す構成と同様であるから、図5に図1と同一の符号を付してその説明を省略する。

【0031】図5に示す構成の燃料電池1では、改質器23に供給されたメタノールと水とが蒸気の形で改質部に送られ、ここで改質反応が生じて水素ガスおよび二酸化炭素ガスならびに微量の一酸化炭素ガスと生成される。この改質ガスが予混合タンク26に送られる。なお、その過程で必要に応じて一酸化炭素ガスを除去する浄化処理をおこなってもよい。その場合でも予混合タンク26には微量の一酸化炭素ガスが供給される。

【0032】予混合タンク26には、更に、混合器13から炭酸が供給されている。なお、図5に示す例では、炭酸は適宜の加熱手段によって蒸気化されている。したがって予混合タンク26において水素ガスおよび二酸化炭素ガスならびに微量の一酸化炭素ガスからなる改質ガスと炭酸とが気相の状態では混合される。そしてこの混合気体が燃料電池1の燃料極4側に供給される。一方、空気極5側には、酸化物質である空気が供給されている。

【0033】燃料極4に供給された混合気体のうち水素ガスは、電子を放出してプロトンとなり、電解質3を透過して空気極5側で酸素と反応し、水を生成する。すなわち水素と酸素との電気化学的な酸化反応が生じて起電力が得られる。また混合気体に含まれる一酸化炭素は、燃料極4を構成している反応層における白金に吸着されてその触媒活性を低下させるが、混合気体に含まれている炭酸の作用によって酸化し、白金の被毒が解消される。その酸化作用は、上述した具体例で説明したとおりであり、炭酸イオンが反応層を構成している触媒の一種であるルテニウムに吸着され、その炭酸イオンと一酸化炭素とが反応して一酸化炭素が酸化される。こうして白金の被毒が、燃料物質と共に供給された炭酸によって解消され、しかも炭酸による一酸化炭素の酸化が迅速かつ多量に生じるので、白金の活性が良好に維持され、燃料電池1の出力が向上する。

【0034】この図5に示す燃料電池1の効果を確認するためにおこなった実験例を示すと、図5に示す構成の燃料電池に、改質器23で得た一酸化炭素ガスを0.8%含んだ改質ガスに炭酸を混合させた燃料を供給して発電をおこない、その電圧と電流密度とを測定した。また

比較のために、改質ガスに炭酸を混合せずに一酸化炭素ガスを0.8%含んだ改質ガスをそのまま燃料電池1に供給して発電をおこない、電圧と電流密度とを測定した。測定結果を図6に示してある。

【0035】この測定結果から知られるように、この発明に係る燃料電池では、燃料物質に炭酸を含んでいることにより、電流密度低下が少なく、出力特性が従来に比較して向上していることが認められた。これは、炭酸による一酸化炭素の酸化が促進され、白金触媒の活性が良好に維持されていることによるものと考えられる。

【0036】なお、上記の各具体例では、被毒物質除去剤として炭酸を用いた例を説明したが、炭酸を用いれば、その原料となる二酸化炭素が燃料電池での発電に伴って発生するので、原料の有効利用を図り、それに伴って発電コストを低廉化することができ、さらに被毒物質の除去に伴って新たな排出物が生じることを回避することができる。しかしながら、この発明における被毒物質除去剤は炭酸に限定されないものであって、過酸化水素やオゾン、蟻酸などの酸素原子もしくは酸素イオンを放出する物質を被毒物質除去剤として使用することも可能である。また、上記の各具体例では、燃料極側の触媒としてPt-Ru合金を示したが、この発明で対象とする燃料電池における触媒は、Pt-Ti合金、Pt-Re合金、Pt-Mo合金、Pt-Sn合金などの白金系合金やそれ以外の適宜の触媒であってもよい。さらに、この発明は、メタノールを燃料物質とした燃料電池以外に、他の炭化水素や可燃性ガスなどを燃料とした燃料電池に適用することができる。そして上記の各具体例では、酸化物質として空気を使用した例を示したが、空気に替えて他の酸化性の物質（気体あるいは液体）を使用してもよい。

【0037】ところで、上記の図を参照して説明した各具体例は、特許請求の範囲に記載した発明以外の発明を含んでいるのであって、これを例示すれば、図に示される発明の他の一つは、触媒を用いて燃料物質を反応させて生じたイオンを透過させる電解質を介して燃料物質と酸化物質とを電気化学的に反応させることにより起電力を得る燃料電池であって、前記燃料物質中に、前記触媒を不活性化させる物質と反応して該触媒を活性化させる被毒物質除去剤を混入させる被毒物質除去剤混入手段を備えることを特徴とする燃料電池である。この被毒物質除去剤混入手段には、前述した燃料混合器16や予混合タンク26あるいはこれらに混合器13を付加した構成が相当する。

【0038】またさらに他の発明は、前記被毒物質除去剤混入手段が、前記燃料物質が電気化学的に反応した後生成する物質と前記酸化物質とが電気化学的に反応した後生成する物質との少なくとも一方から採取・供給する被毒物質除去剤採取・供給手段を備えることを特徴とする燃料電池である。この被毒物質除去剤採取・供給

手段には、前記の混合器13が相当する。

【0039】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、被毒物質除去剤が燃料物質もしくは酸化物質と共に、触媒を備えた電極側に供給され、その触媒を被毒させる物質がその電極側で被毒物質除去剤と反応して除去されるので、触媒の活性を良好な状態に維持して燃料電池の出力を向上させることができる。特に燃料物質としてメタノールを使用し、被毒物質除去剤として炭酸を使用する場合には、燃料物質と酸化物質との反応によって生じた二酸化炭素と水とによって被毒物質除去剤を得ることができるので、反応生成物の有効利用を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の燃料電池の一例を原理的に示す模式図である。

\*

\*【図2】 単電池の一部を示す模式的な断面図である。

【図3】 一酸化炭素を炭酸によって酸化させる過程を説明するための説明図である。

【図4】 この発明の具体例と比較例との電流電圧特性の測定結果を示す図である。

【図5】 この発明の他の具体例を原理的に示す模式図である。

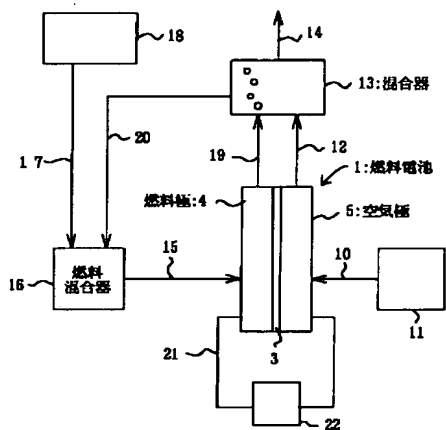
【図6】 図5に示す具体例と比較例との電流電圧特性の測定結果を示す図である。

【図7】 Pt-Ru合金触媒におけるOHによる一酸化炭素の酸化過程を説明するための説明図である。

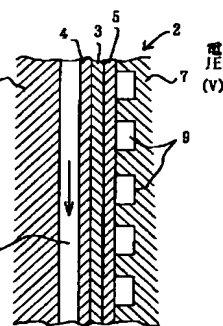
【符号の説明】

1…燃料電池、 2…単電池、 3…電解質、 4…燃料極、 5…空気極、 13…混合器、 16…燃料混合器、 18…燃料タンク、 26…予混合タンク。

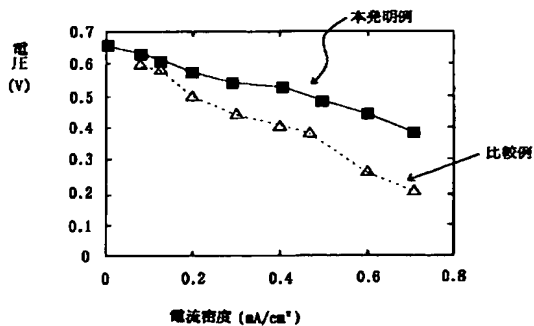
【図1】



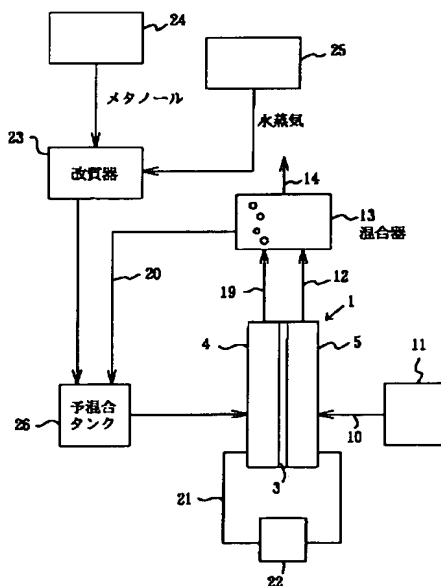
【図2】



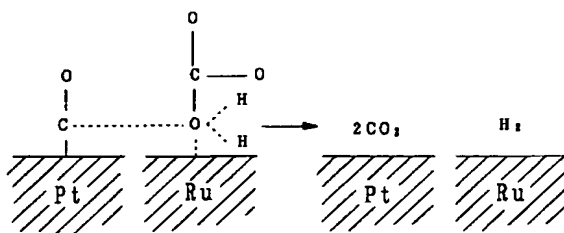
【図4】



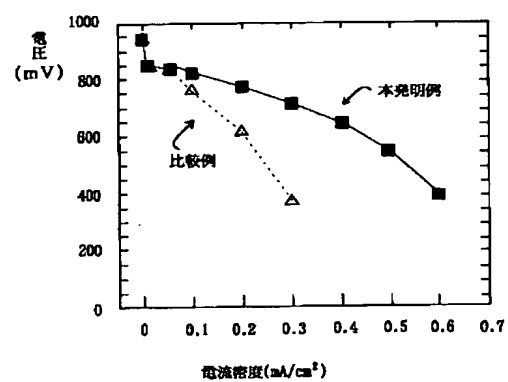
【図5】



【図3】



【図6】



【図7】

